(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2017-538018
(P2017-538018A)
(43)公表日　平成29年12月21日(2017.12.21)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08L 39/08	(2006.01)	C08L	39/08	4F070
C08L 33/12	(2006.01)	C08L	33/12	4J002
C08K 5/00	(2006.01)	C08K	5/00	
C08K 5/101	(2006.01)	C08K	5/101	
C08J 3/20	(2006.01)	C08J	3/20	CERA

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2017-531721 (P2017-531721)
(86)(22)出願日　平成27年12月7日 (2015.12.7)
(85)翻訳文提出日　平成29年6月13日 (2017.6.13)
(86)国際出願番号　PCT/US2015/064204
(87)国際公開番号　WO2016/099972
(87)国際公開日　平成28年6月23日 (2016.6.23)
(31)優先権主張番号　62/093,527
(32)優先日　平成26年12月18日 (2014.12.18)
(33)優先権主張国　米国 (US)

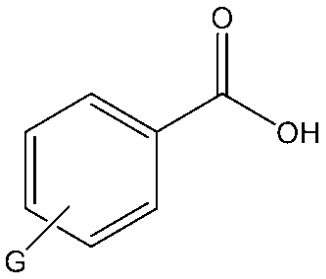
(71)出願人　591016862
ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー
Ｒｏｈｍ ａｎｄ Ｈａａｓ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ＬＬＣ
アメリカ合衆国、マサチューセッツ ０１７５２、マールボロ、フォレスト・ストリート ４５５
(71)出願人　502141050
ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８６７４，ミッドランド，ダウ センター ２０４０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】負の光弾性定数を有するポリマー材料

(57)【要約】
負の光弾性定数を有するポリマー材料。ポリマー材料は、（ａ）２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、メチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせの重合単位を含むポリマーと、（ｂ）C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物と、（ｃ）少なくとも２００℃の沸点を有する有機化合物と、を含む。
【選択図】なし

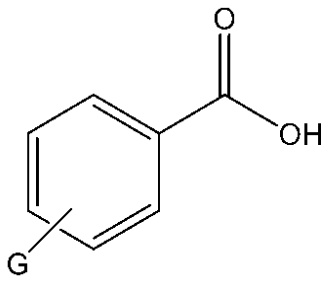
【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、メチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせの重合単位を含むポリマーと、（ｂ）C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物と、（ｃ）１００℃で液体である、少なくとも２００℃の沸点を有する有機化合物と、を含む、ポリマー材料。
【請求項２】
R^2が、架橋多環式置換基である、請求項１に記載のポリマー材料。
【請求項３】
（ａ）２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、メチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせの重合単位を含むポリマーと、（ｂ）式（ＩＩ）；
【化１】



（ＩＩ）

（式中、Ｇは、フルオロ及びクロロからなる群から選択される１～５個の置換基を表す）の化合物と、（ｃ）式（ＩＩ）の化合物ではなく、１００℃で液体である、少なくとも２００℃の沸点を有する有機化合物と、を含む、ポリマー材料。
【請求項４】
Ｇが、フルオロを表す、請求項３に記載のポリマー材料。
【請求項５】
（ａ）２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、メチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせの重合単位を含むポリマーと、（ｂ）４～１１個の芳香族エステル置換基を有する、単糖、二糖、または三糖と、（ｃ）１００℃で液体である、少なくとも２００℃の沸点を有する有機溶媒と、を含む、ポリマー材料。
【請求項６】
成分（ｂ）が、二糖である、請求項５に記載のポリマー材料。
【請求項７】
前記コポリマーが、７５～８５ｗｔ％の２－ビニルピリジンと１５～２５ｗｔ％の前記式（Ｉ）の化合物との重合単位を含む、請求項２に記載のポリマー材料。
【請求項８】
前記有機溶媒が、５～１５個の炭素原子及び２～５個の酸素原子を有する脂肪族エーテルである、請求項７に記載のポリマー材料。
【請求項９】
負の光弾性定数を有するポリマー材料を製造するための方法であって、前記ポリマー材料が、（ａ）２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、メチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせの重合単位を含むポリマーと、（ｂ）C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物と、（ｃ）１００℃で液体であり、少なくとも２００℃の沸点を有する有機化合物と、を含み、前記方法が、（ｉ）前記ポリマー及び前記C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物を、３５～１４０℃の沸点を有する第１の溶媒及び少なくとも２００℃の沸点を有する上述の有機溶媒とブレンドして、湿潤ポリマー材料を生成するステップと、（ｂ）ガラス基材上に前記湿潤ポリマー材料をコーティングするステップと、（ｃ）５０～１２０℃の温度に加熱し、前記第１の溶媒の少なくとも９０％を除去するステップと、を含む、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

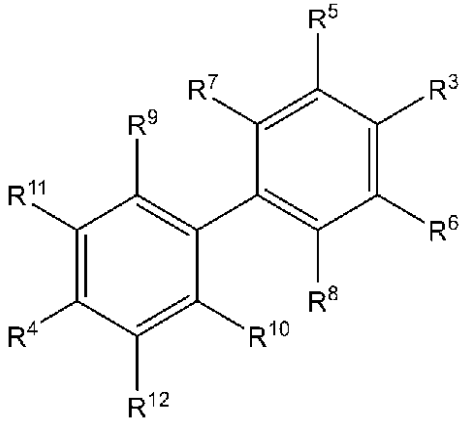
【０００１】
本発明は、負の光弾性定数を有するポリマー材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
ＬＣＤデバイスは、透明電極が互いに面するように備えた一対の透明基材を配置した後、一対の基材の間の液晶を囲むことによって、形成されるＬＣ（液晶）セルからなる。ＬＣＤデバイスは、輝度の向上及び画像表示品質の改善が所望されるとともにＬＣＤデバイスの軽量化かつ薄化が所望される、携帯電話、携帯情報端末等において広く使用されてきた。スマートフォン及びタブレットコンピュータなどのＬＣＤデバイスは、角部及び縁部周辺で光漏れをする傾向が、そのデバイスが完全な暗状態で使用されるときは特に見られる。重要な一因は、ＬＣセルの薄いガラス中の応力誘起複屈折であると推測される。液晶ディスプレイの一部は、ディスプレイに取り付けられた載置構造に起因する、または内部のディスプレイ構造に起因する応力を受ける場合がある。一般に、ガラスは、正の光弾性定数またはＣｐを有する。このため、ガラス基材の応力誘起複屈折を補償するために、補償フィルムとして負のＣｐ値を有する材料が必要である。しかしながら、ほとんどの材料が負のＣｐ値を有さないことは既知であり、負の光弾性特性を有する材料を設計するための原理は既知ではない。可塑剤がＣｐへ及ぼす効果を検討するために、文献、例えば、Ｊ．Ｈ．ＬａｍｂｌｅらのＢｒｉｔ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．、ｖｏｌ．９、３８８において、いくつかのの研究が行われている。しかしながら、この参照文献は、可塑剤を組み込むことによるＣｐにおける正の変化のみを教示している。
【発明の概要】
【０００３】
本発明は、（ａ）２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、メチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせの重合単位を含むポリマーと、（ｂ）C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物と、（ｃ）１００℃で液体である、少なくとも２００℃の沸点を有する有機化合物であって、C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物ではない、前記有機化合物と、を含む、ポリマー材料を提供する。
【０００４】
本発明は、（ａ）２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、メチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせの重合単位を含むポリマーと、（ｂ）式（ＩＩ）；
【０００５】
【化１】



（ＩＩ）

【０００６】
（式中、Ｇは、フルオロ及びクロロからなる群から選択される１－５個の置換基を表す）の化合物と、（ｃ）１００℃で液体である、少なくとも２００℃の沸点を有する有機化合物であって、式（ＩＩ）の化合物ではない、前記有機化合物と、を含む、ポリマー材料をさらに提供する。
【０００７】
本発明は、（ａ）２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、メチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせの重合単位を含むポリマーと、（ｂ）４～１１個の芳香族エステル置換基を有する、単糖、二糖、または三糖と、（ｃ）１００℃で液体であり、少なくとも２００℃の沸点を有する有機化合物と、を含む、ポリマー材料をさらに提供する。

【０００８】
本発明は、（ａ）２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、メチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせの重合単位を含むポリマーと、（ｂ）式（ＩＩＩ）；
【０００９】
【化２】



（ＩＩＩ）

【００１０】
（式中、R^3及びR^4は、独立して水素またはC_1－C_6アルキルを表し、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、及びR^{12}は、独立して水素、ヒドロキシル、シアノ、ハロ、Ｃ（Ｏ）R^{13}、またはＣ（Ｏ）ＯR^{13}を表し、R^{13}は、C_1－C_6アルキルであるが、但しR^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、及びR^{12}のうちの少なくとも１つが水素ではないことを条件とする）の化合物と、（ｃ）１００℃で液体であり、少なくとも２００℃の沸点を有する有機化合物と、を含む、ポリマー材料をさらに提供する。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
特に明記しない限り、百分率は、重量百分率（ｗｔ％）であり、温度は、℃である。特に明記しない限り、操作は、室温（２０－２５℃）で実行された。沸点は、気圧（１０１ｋＰａ）で測定される。有機化合物は、炭素及び水素原子を含む化合物である。好ましくは、有機化合物は、炭素、水素、及び酸素原子を含む。有機溶媒は、炭素及び水素原子を含む化合物であり、２０℃で液体である。
【００１２】
光弾性効果誘起複屈折は、材料の光弾性定数（Ｃｐ）及び材料に印加された応力の量（σ）によって判定される。光弾性定数は、印加された応力が、材料内でわずかな弾性変形しか誘起しない条件下で、応力誘起複屈折とガラス質の材料に印加された応力の大きさとの比を算出することによって判定される。材料の光弾性複屈折は、その材料の固有の複屈折（Δn_0）とは異なる。固有の複屈折は、例えば、一方向に材料を一軸延伸することによって、それが一方向に完全に配向されるときに、材料が呈する複屈折の量を指す。正の固有の複屈折の材料は、材料が完全に配向されるｘ方向（n_x）において、その他の２つの方向であるｙ及びｚにおける屈折率n_y及びn_zよりも大きい屈折率を有し、ｘ、ｙ、ｚは、互いに相互に直交する３つの異なった方向を表す。反対に、負の固有の複屈折の材料は、材料が完全に配向されるｘ方向において、その他の２つの方向であるｙ及びｚにおける屈折率よりも小さい屈折率を有する。正の固有の複屈折型の材料は、常に正の光弾性型になる傾向があるが、これに対して負の複屈折型の材料の場合、それらは、負の光弾性型または正の光弾性型のいずれかになり得る。
【００１３】
光弾性定数は、各材料の固有の特性であり、正または負の値を有し得る。このため、材料は、正の光弾性定数を有する群、及び負の光弾性定数を有する群の２つの群に分割される。正の光弾性定数を有する材料は、材料をｘ方向に沿ってわずかな一軸引張応力に供す

るとき、正の複屈折（すなわち、ｎｘ＞ｎｙ）を呈する傾向がある。反対に、負の光弾性定数を有する材料は、材料をｘ方向に沿ったわずかな一軸引張応力に供するとき、負の複屈折（すなわち、ｎｘ＜ｎｙ）を呈する。

【００１４】

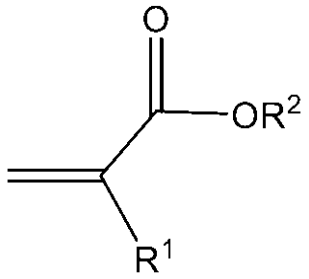
遅延は、材料のシートにおける複屈折の尺度である。これは、Δｎとシートの厚さとの積として定義され、Δｎは、n_xとn_yとの差の絶対値である。

【００１５】

好ましくは、C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物は、炭素、水素、及び酸素原子のみ、好ましくは６個以下の酸素原子、好ましくは４個以下の酸素原子を含有する。好ましくは、C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物は、架橋多環式化合物、好ましくは二環式、三環式、もしくは四環式化合物であり、これらの化合物は、アルキル、アルコキシ、もしくはヒドロキシ基、好ましくは、メチル及び／もしくはヒドロキシ基で置換されてもよく、またはそれらは、非置換であってもよい。好ましくは、脂肪族多環式化合物は、１０～２０個の炭素原子を有する。好ましくは、C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物は、C_2－C_8非環式脂肪族置換基に結合されたC_6－C_{20}脂肪族多環式置換基を含む。好ましくは、C_2－C_8非環式脂肪族置換基は、１～４個、好ましくは少なくとも２個、好ましくは３個以下の酸素原子を含む。好ましくは、非環式脂肪族置換基は、３～６個の炭素原子を有する。好ましくは、非環式脂肪族置換基は、少なくとも１つのエステル基を有する。好ましくは、脂肪族多環式置換基は、エステル酸素によって非環式脂肪族置換基に結合される。好ましくは、脂肪族多環式置換基は、８～１２個の炭素原子を有する。好ましくは、脂肪族多環式置換基は、架橋多環式置換基、好ましくは二環式、三環式、または四環式置換基である。好ましくは、C_9－C_{25}脂肪族多環式化合物は、式（Ｉ）

【００１６】

【化３】



（Ｉ）

【００１７】

（式中、R^1は、水素またはメチルであり、R^2は、置換されていないか、またはアクリレートもしくはメタクリレートエステル置換基を有するC_6－C_{20}脂肪族多環式置換基である）の化合物である。好ましくは、R^2は、C_7－C_{15}脂肪族多環式置換基であり、好ましくは、R^2は、C_8－C_{12}脂肪族多環式置換基である。好ましくは、R^2は、架橋多環式置換基、好ましくは二環式、三環式、または四環式置換基である。R^2のための好ましい構造は、例えば、アダマンタン、ビシクロ［２，２，１］アルカン、ビシクロ［２，２，２］アルカン、ビシクロ［２，１，１］アルカンを含み、これらの構造は、アルキル、アルコキシ、またはヒドロキシ基、好ましくは、メチル及び／またはヒドロキシ基で置換されてもよい。アダマンタン及びビシクロ［２，２，１］アルカンが特に好ましい。好ましくは、R^1は、メチルである。好ましくは、R^2は、非置換である。

【００１８】

好ましくは、式（ＩＩ）におけるＧは、２～４個、好ましくは２または３個、好ましくは３個の置換基を表す。好ましくは、Ｇは、フルオロまたはクロロ、好ましくはフルオロを表す。

【００１９】

好ましくは、４～１１個の芳香族エステル置換基を有する、単糖、二糖、または三糖は、単糖または二糖、好ましくは二糖である。好ましくは、単糖または二糖は、３～８個、

好ましくは５～８個、好ましくは６～８個の芳香族エステル置換基を有する。好ましくは、単糖は、３または４個、好ましくは４個の芳香族エステル置換基を有する。好ましくは、芳香族エステル置換基は、７～２０個、好ましくは７～１５個、好ましくは７～１０個の炭素原子を有する。好ましくは、芳香族エステル置換基は、ベンゾエートエステル置換基であり、それは置換または非置換であってもよく、置換ベンゾエートは、C_1－C_4アルキル基、ヒドロキシル基、またはC_1－C_4アルコキシ基によって置換されてもよい。

【００２０】

好ましくは、R^3及びR^4は、独立して水素またはC_1－C_4アルキル、好ましくは水素、メチル、またはエチル、好ましくは水素またはメチルを表す。好ましくは、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、及びR^{12}は、独立して水素、ヒドロキシル、またはシアノを表す。

【００２１】

好ましくは、コポリマーは、フリーラジカル溶液重合によって調製される。コポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、すべて、ポリスチレン当量分子量に対して、５０，０００ｇ／モル超、好ましくは７５，０００ｇ／モル超、さらにより好ましくは１００，０００ｇ／モル超である。５０，０００ｇ／モル未満のＭｗを有するコポリマーは、光学用途の多くに対して実用上有用となるには、脆性過ぎる。

【００２２】

好ましくは、少なくとも２００℃の沸点を有する有機化合物は、炭素、水素、及び酸素原子のみを含有する。好ましくは、有機化合物は、脂肪族エーテルまたはエステルである。好ましくは、脂肪族エーテルは、少なくとも１個、好ましくは１または２個のヒドロキシル基を有する。好ましくは、有機化合物は、４～４０個、好ましくは少なくとも５個、好ましくは少なくとも６個、好ましくは少なくとも７個、好ましくは３５個以下、好ましくは３０個以下、好ましくは２５個以下、好ましくは２０個以下、好ましくは１５個以下の炭素原子を有する。好ましくは、有機化合物が２０個超の炭素原子を有するとき、それは、１０個超の酸素原子も有し、好ましくは、少なくとも８個の酸素原子がエーテル結合に存在し、好ましくは、有機化合物が、エチレングリコールのオリゴマーである。脂肪族エーテルが、例えば、エチレングリコールのオリゴマーであるとき、炭素原子数はオリゴマーにおける数平均である。好ましくは、脂肪族エーテルは、２～１２個、好ましくは２～１０個、好ましくは３～６個の酸素原子を有し、それは、エーテル酸素、エステル酸素、またはヒドロキシル基として存在してもよい。特に好ましい有機化合物は、クエン酸トリ－ｎ－ブチルであるＴｎＢＣ、ヘキシルカルビトール、ヘキシルセロソルブ、トリエチレングリコール（ＴＥＧ）、テトラエチレングリコール、及び２００～８００の数平均分子量を有するポリエチレングリコール（例えば、ＣＡＲＢＯＷＡＸポリエチレングリコール）を含む。好ましくは、有機化合物は、少なくとも２００℃、好ましくは３５０℃以下、好ましくは３２０℃以下の沸点を有する。好ましくは、有機化合物は、８０℃、好ましくは６０℃、好ましくは４０℃、好ましくは３０℃で液体である。好ましくは、ポリマー材料における有機化合物の量は、少なくとも３ｗｔ％、好ましくは少なくとも４ｗｔ％、好ましくは少なくとも５ｗｔ％、好ましくは少なくとも６ｗｔ％、好ましくは少なくとも７ｗｔ％であり、好ましくは１２ｗｔ％以下、好ましくは１１ｗｔ％以下、好ましくは１０ｗｔ％以下、好ましくは９ｗｔ％以下である。好ましくは、ポリマー材料におけるコポリマーの量は、少なくとも７０ｗｔ％、好ましくは少なくとも７５ｗｔ％、好ましくは少なくとも８０ｗｔ％であり、好ましくは、９７ｗｔ％以下、好ましくは９６ｗｔ％以下、好ましくは９５ｗｔ％以下、好ましくは９４ｗｔ％以下、好ましくは９３ｗｔ％以下である。本発明の好ましい一実施形態において、有機化合物は、有機溶媒である。

【００２３】

好ましくは、ポリマー材料は、コポリマー及び添加剤分子（すなわち、成分（ｂ））を、極性の、低沸点溶媒及び少なくとも２００℃の沸点を有する上述の有機化合物とブレンドすることにより調製される。好ましくは、低沸点溶媒は、３５～１４０℃、好ましくは４５～１２０℃、好ましくは５０～１１０℃の沸点を有する。好ましくは、低沸点溶媒は

、アルコール、エステル、またはケトンである　好ましい低沸点溶媒としては、エタノール、１－ブタノール、シクロペンタノン、及び乳酸エチルが挙げられる。好ましくは、コポリマー、添加剤分子、ならびに溶媒（低沸点溶媒、及びｂｐ＞２００℃を有する有機化合物）の混合物は、少なくとも２００℃の沸点を有する２～２０ｗｔ％の有機化合物及び３０～７５ｗｔ％の低沸点溶媒。好ましくは、少なくとも２００℃の沸点を有する３～１０ｗｔ％の有機溶媒及び３５～７０ｗｔ％の低沸点溶媒を含む。　好ましくは、キャスト後、湿潤フィルムは、好ましくは５０～１２０℃の温度で乾燥させる。

【００２４】

好ましくは、乾燥時間の少なくとも一部の間、湿潤フィルムは、真空下で、低沸点溶媒の除去を促進させる。好ましくは、低沸点溶媒の初期量の少なくとも９０％、好ましくは少なくとも９５％、好ましくは少なくとも９８％、好ましくは少なくとも９９％が除去される。

【００２５】

コポリマー及び溶媒の混合物は、ガラス基材（例えば、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）セルの表面）上へ被覆され、当技術分野において周知の任意の好適なコーティングプロセスを使用することによって、光漏れを抑制し得る。例えば、ポリマー材料は、ディップコーティング、スピンコーティング、またはスロットダイコーティングによってガラス上へ被覆されてもよい。コーティング面積、コーティング厚、及び均一性の制御が比較的容易であるスロットダイコーティングプロセスがより好ましい。ポリマー材料層の厚さの好ましい範囲は、１００μｍ未満、好ましくは５０μｍ未満、好ましくは２５μｍ未満であり、好ましくは１μｍ超、好ましくは５μｍ超、さらにより好ましくは１０μｍ超である。このようなポリマー材料の厚さが１００μｍ超であるとき、それは、消費者がより薄い電子デバイスを好む場合に望ましくない。反対に、コーティングの厚さが１μｍ未満であるとき、応力下でガラス複屈折を光学的に補償するその効果が非常に制限される。

【００２６】

ガラスシートの厚さの好ましい範囲は、０．１ｍｍ～０．７ｍｍ、好ましくは０．２ｍｍ～０．５ｍｍである。ガラス基材の厚さが０．７ｍｍ超であるとき、光学コーティングの効果が十分に強くない場合があり、また、これはデバイスの厚さも増加させる。ガラス基材が０．１ｍｍ未満であるとき、その物理的剛性は、デバイス製作にとって問題となる。

【実施例】

【００２７】

ポリ（２－ビニルピリジン）、ポリ（４－ビニルピリジン）、クエン酸トリ－ｎ－ブチル（ＴｎＢＣ）、リン酸トリフェニル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ（２－エチルヘキシル）、フタル酸ジシクロヘキシル、セバシン酸ジ（２－エチルヘキシル）、アゼライン酸ジ（２－エチルヘキシル）、アゼライン酸ジメチル、アジピン酸ジイソデシル、マレイン酸ジ（２－エチルヘキシル）は、Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓから得た。３－ヒドロキシ－１－アダマンチルメタクリレート（ＨＡＭＡ）は、Ｉｄｅｍｉｔｓｕから得た。イソボルニルメタクリレート（ＩＢＯＭＡ）、１－ブタノール、乳酸エチル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メタノール、エタノール（ＥｔＯＨ）、酢酸プロピレングリコールメチルエーテル（ＰＧＭＥＡ）は、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈから購入した。１－メトキシ－２－プロパノール（ＰＧＭＥ）、ヘキシルセロソルブ、ヘキシルカルビトール、トリエチレングリコールは、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから得た。

【００２８】

ビコードライブ自動フィルムアプリケーターを使用して、１０ｍｍ／秒の典型的なドローダウン速度を有するドローダウンバーを用いて、ガラス基材上の剥離紙上に溶液キャスティングすることによって、フィルムを調製した。バークリアランスは、そのｗｔ％固体及び目標の乾操膜厚に基づいて、様々な製剤に対して調整した。自立形のフィルム試料を調製するために、液体製剤コーティングをＷａｒｒｅｎ　Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｐａｔｅ

ｎｔの剥離紙上にドローダウンし、コーティングを完全に乾燥させた後、フィルムを剥離した。

【００２９】

８０ｗｔ％のポリ（２－ビニルピリジン）（Ｐ２ＶＰ）及び２０ｗｔ％のＨＡＭＡ（１－ヒドロキシ－３－アダマンチルメタクリレート）を含む２組の複合フィルムをキャスティング溶媒としてシクロペンタノン及び１－ブタノールから調製した。ＰＤＭＳブラシポリマー（材料源）で前処理された２×６インチ（５．１×１５．２ｃｍ）及び０．５ｍｍ厚のガラス板上に２４ミル厚の溶液を塗布することによって、フィルムを調製した。一方の組の材料を７５℃で１９時間真空下でベークし、他方の組をフィルム試料中の残留溶媒をさらに除去するために９５℃で７２時間さらなるベークに供した。

【００３０】

およそ１”×３”（２．５４×７．６２ｃｍ）サイズの乾燥フィルムの試験片で光弾性特性の測定を実施した。ＥＸＩＣＯＲ　１５０　ＡＴ複屈折測定システム（Ｈｉｎｄｓ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）に取り付けられたカスタム製の一軸引張延伸ステージ上にフィルムの試験片を載置した。一軸延伸力の関数としてのフィルムの光学遅延は、フィルムを同時に延伸しながら、５４６ナノメートル（ｎｍ）の波長で、フィルムの中間区分付近で測定した。試料載置グリップのうちの１つに接続された力変換器（ＯＭＥＧＡ　ＤＦＧ４１－ＲＳ）によって、力を手動で制御し記録した。試験片に印加された最大の力は、およそ１０～１５のニュートンであった。測定された遅延をフィルム厚で割ることによって、フィルム複屈折を得た。光弾性定数または応力光学係数であるＣｐは、直線フィッティングである、一軸引張応力の関数としての測定された複屈折から判定された傾斜に等しく、Ｐａ－１の単位で報告した。結果を以下に示す（ブルースター単位は、実施例全体を通して使用される。１Ｂｒ＝10^{-12}　Ｐａ$^{-1}$）。フィルム内の残留溶媒が除去されると、このＰ２ＶＰ－ＨＡＭＡフィルムのＣｐ値が、約８．４のブルースター単位でニートＰ２ＶＰのものに近似することが見出された。

【００３１】

［表］

溶媒	ベーク条件	Ｃｐ（ブルースター単位）
シクロペンタノン	７５℃、１９時間	－６７
	７５℃、１９時間；９２℃，７２時間	－１２
１－ブタノール	７５℃、１９時間	－４１
	７５℃、１９時間；９２℃，７２時間	＋５．２

【００３２】

熱による加熱エージング後の光弾性特性の負から正への観察された変化は望ましくない。しかしながら、より高い沸点を有する有機化合物の組み込みは、高温でのベーク後、材料の大きな負のＣｐ特性を維持するために驚くほど効果的であることが見出された。溶媒系は、低沸点、溶媒除去をより容易にするための高い相対蒸発速度（ＲＥＲ）主要溶媒、及び最終フィルム内に大部分が残存する、高沸点の、低ＲＥＲ少数溶媒を含む。７８℃の沸点及び１５０のＲＥＲ（酢酸ｎ－ブチルに対して）を有する、エタノールを主要溶媒として使用した。少数溶媒としては、ヘキシルセロソルブ（エチレングリコールモノｎ－ヘキシルエーテル）、ヘキシルカルビトール（ジエチレングリコールモノｎ－ヘキシルエーテル）、及びトリエチレングリコールという３つの高沸騰点溶媒を使用した。

【００３３】

２４ミルバー（１０６μｍの理論的なＦＴ）を使用するドローダウンバーコータを使用して、自立形フィルムを調製した。フィルムは、７５℃で一晩ベークし、その後エタノール共溶媒を除去するために真空下でさらに３時間９５℃でベークした。高沸点溶媒を含む溶媒系において調製されたＰ２ＶＰ－２０ｗｔ％ＨＡＭＡフィルムに関する、光弾性定数またはＣｐを測定した。基準点として、純粋なエタノールからキャストされたＰ２ＶＰ－

２０ｗｔ％ＨＡＭＡは、＋８．４２Ｂｒ、ニートＰ２ＶＰのものに非常に近似した値のＣｐを有する。３成分系のＣｐは、複合フィルムＴｇの関数として、及びフィルム内の残留溶媒の量（熱重量分析によって判定される）の関数として、両方を以下に一覧にする。トリエチレングリコール（ＴＥＧ）の組み込みは、－５９７．５７ＢｒでＣｐにおける最大の減少をもたらした。

【００３４】

実施例１～５及び比較例Ｃ１

（注：表１のデータは、Ｐ２ＶＰポリマーの光弾性特性及びＴｇに対するポリマー改質剤としての高沸点ＴＥＧの組み込みの効果を示す）

【００３５】

【表１】

表１．ポリマー改質剤の有無によるＰ２ＶＰポリマーの光弾性特性に関する製剤の実施例

実施例／比較例	成分Ａ		成分Ｂ		成分Ｃ		エタノール（部）	Cp ($x10^{-12}$ Pa^{-1})	Tg(℃)
	ポリマー	部	添加剤化合物	部	ポリマー改質剤	部			
C1	P2VP	28	HAMA	7	-	-	65	8.4	108.8
1	P2VP	28	HAMA	7	TEG	0.325	64.675	7	72.9
2	P2VP	28	HAMA	7	TEG	0.65	64.35	5.7	73.1
3	P2VP	28	HAMA	7	TEG	1.3	63.7	-10.7	70.2
4	P2VP	28	HAMA	7	TEG	3.25	61.75	-155	65.1
5	P2VP	28	HAMA	7	TEG	6.5	58.5	-598	54.7

【００３６】

実施例６～９及び比較例Ｃ２

異なるベースポリマー（Ｐ４ＶＰ）を用いること以外、実施例１～５及び比較例Ｃ１に示すように行った。結果を表２に要約するが、これは、ポリマー改質剤ＴＥＧの組み込みが負の光弾性特性を有するフィルムをもたらすことを示している。

【００３７】

【表２】

表２．ポリマー改質剤の有無によるＰ４ＶＰポリマーの光弾性特性に関する製剤の実施例

実施例／比較例	成分Ａ		成分Ｂ		成分Ｃ		エタノール（部）	Cp ($x10^{-12}$ Pa^{-1})	Tg(℃)
	ポリマー	部	添加剤化合物	部	ポリマー改質剤	部			
C2	P4VP	28	HAMA	7	-	-	65	6.9	108.8
6	P4VP	28	HAMA	7	TEG	0.325	64.675	4.1	107.2
7	P4VP	28	HAMA	7	TEG	0.65	64.35	nm	102.6
8	P4VP	28	HAMA	7	TEG	1.3	63.7	-5.9	100.0
9	P4VP	28	HAMA	7	TEG	3.25	61.75	-118.8	76.5

【００３８】

実施例１０～１１及び比較例Ｃ３－Ｃ８

異なるベースポリマー（Ｐ４ＶＰ）及びポリマー改質剤を用いること以外、実施例１～５及び比較例Ｃ１に示すように行った。結果を表３に要約するが、これは、ポリマー改質剤及び光弾性（ＰＥ）添加剤の組み込みが、ＰＭＭＡホモポリマーにおいてではなく、Ｓ

－ｒ－２ＶＰコポリマー、Ｓ－ｒ－ＭＭＡコポリマーにおいて負の光弾性性能をもたらすことができることを示しており、好ましくは、ベースポリマーは、大きな発色団、例えばポリマー鎖の側鎖に吊り下がるベンゼンまたはピリジン環を有する必要があることを示唆している。

【００３９】

【表３】

表３．ポリマー改質剤の有無による種々のポリマーの光弾性特性に関する製剤の実施例

実施例／比較例	成分Ａ		成分Ｂ		成分Ｃ		キャスト溶媒	キャスト溶媒部	Cp ($x10^{-12}$ Pa^{-1})
	ポリマー	部	添加剤化合物	部	ポリマー改質剤	部			
C3	S-r-2VP	35	-	-	-	-	シクロペンタノン	65	8.8
C4	S-r-2VP	28	HAMA	7	-	-	シクロペンタノン	65	8.5
10	S-r-2VP	28	HAMA	7	TnBC	13	シクロペンタノン	52	-2.8
C5	S-r-MMA	35	-	-	-	-	アニソール	65	NM
11	S-r-MMA	28	HAMA	7	TnBC	13	アニソール	52	-34.3
C6	PMMA	35	-	-	-	-	アニソール	65	2.6
C7	PMMA	28	HAMA	7	-	-	アニソール	65	0.6
C8	PMMA	28	HAMA	7	DHP	13	アニソール	52	2.9

【００４０】

この結果は、構成成分比を適切に選ぶことによって、複合系の、Ｃｐ及びＴｇ性能を調整することができることを示している。３成分系により提供される製剤における柔軟性により、大きな設計空間が、負の大きいＣｐと高温で良好な熱安定性との間の適切なバランスを見出すことが可能になる。

【００４１】

他の化合物及び溶媒は、下表に示すようにフィルムに組み込まれた。

【００４２】

［表］

ポリマー	wt %	添加剤化合物	wt %	溶媒		Cp
P2VP	90	４－メチル－２－ビフェニルカルボニトリル	10	EtOH/TEG(95:5)	室温で３時間→５０Ｃで１０分→真空ベークを７５Ｃで一晩→真空ベークを９５Ｃで３時間	-17.1
P2VP	90	３－フェニルフェノール	10	EtOH/TEG(95:5)		-25.4
P2VP	90	ＨＡＤＡ[1]	10	EtOH/TEG(95:5)		-37.5
P2VP	90	トランス－スチルベン	10	アニソール/TEG(95:5)		19.4
P2VP	90	Ｎ－フタロイル－Ｌ－グルタミン酸	10	EtOH/Carbowax 400(95:5)		10.4
P2VP	90	エチレングリコールジシクロペンテニルエーテルアクリレート	10	EtOH/Carbowax 400(95:5)		-47.2
P2VP	90	トリシクロ［５，２，１，０^{2,6}］デカンジメタノールジアクリレート	10	EtOH/Carbowax 400(95:5)		-5.8
P2VP	90	３，４，５－トリフルオロ安息香酸	10	EtOH/Carbowax 400(95:5)		-60
P4VP	95	ＨＡＭＡ	5	EtOH/TEG=95:5	室温で３時間→５０Ｃで１０分→真空ベークを７５Ｃで一晩→真空ベークを９５Ｃで３時間	3.6
P4VP	85	ＨＡＭＡ	15	EtOH/TEG=95:5		-7.7
P4VP	80	ＨＡＭＡ	20	EtOH/TEG=95:5		-76.3
P4VP	75	ＨＡＭＡ	25	EtOH/TEG=95:5		-133.0

１．１－ヒドロキシ－３－アダマンチルアクリレート

【００４３】

この表のすべての試料について、ポリマー＋添加剤＝３５部及び総溶媒＝６５部

【００４４】

［表］

成分Ａ		成分Ｂ		成分Ｃ		キャスト溶媒	キャスト溶媒量（部）	Ｃｐ（ｘ１０$^{-12}$ Ｐａ$^{-1}$）
ポリマー	部	添加剤化合物	部	ポリマー改質剤	部			
P2VP	31.5	スクロースベンゾエート	3.5	CW400	5	エタノール	60	14.3
P2VP	31.5	スクロースベンゾエート	3.5	CW400	10	エタノール	55	-197.5

「スクロースベンゾエート」は、８個のベンゾエート置換基を有するスクロースである

【００４５】

［表］

ポリマー	部	添加剤化合物	部	ポリマー中の溶媒、ｗｔ％	Ｃｐ
P4VP	80	HAMA	20	EtOH/CW 200、5	-52.6
P4VP	80	HAMA	20	EtOH/CW 400、5	-61.5
P4VP	80	HAMA	20	EtOH/CW 600、5	-54.3
P2VP	80	HAMA	20	EtOH/TnBC、10	-23.0
P2VP	90	HAMA	10	EtOH/TnBC、20	-83.1
P2VP	80	HAMA	20	EtOH/Hex Carb、10	-427.2
P2VP	80	HAMA	20	EtOH/Hex Cell、10	-254.2

ＣＷ＝ＣＡＲＢＯＷＡＸポリエチレングリコール、Ｈｅｘ　Ｃａｒｂ＝ヘキシルカルビトール、Ｈｅｘ　Ｃｅｌｌ＝ヘキシルセロソルブ

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/064204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01F1/01 C09D133/12 C09D139/08 C08K5/06 C08K5/095
C08K5/101 C08K5/151 C08K5/00 G02F1/13363
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01F F25B C09D C08K G02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/291376 A1 (TAKEBE TAKASHI [JP] ET AL) 18 November 2010 (2010-11-18) page 1, paragraphs 7,14,16-19 Film 3; page 7, paragraphs 156-159,165; examples -----	1-9
A	US 2014/288234 A1 (KOIKE YASUHIRO [JP] ET AL) 25 September 2014 (2014-09-25) page 2, paragraph 16 page 4, paragraphs 33,39,41; examples; table 2 page 9, paragraph 106; figure 1 ----- -/--	1-9

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 March 2016	11/04/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Masson, Patrick

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/064204

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/072651 A1 (YONEMURA MASAMI [JP] ET AL) 21 March 2013 (2013-03-21) page 2, paragraphs 16,30 page 3, paragraph 31-37 page 10, paragraphs 136,138,139,140 page 13, paragraph 227-229; examples 20,25,26 page 21, paragraph 386; claims	1-9
A	US 2014/327861 A1 (HUANG YI [US] ET AL) 6 November 2014 (2014-11-06) page 1, paragraphs 3,8,22 page 5, paragraphs 74,76; claims 12,14; figure 11a	1-9
A	US 2004/201805 A1 (NISHIKOUJI YUUICHI [JP] ET AL) 14 October 2004 (2004-10-14) page 1, paragraphs 4,11,12,14,15 page 2, paragraphs 16,18,21,23 page 3, paragraphs 37,39; claims; examples	1-9
A	DATABASE WPI Week 200943 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-K99685 XP002755598, & JP 2009 098663 A (FUJI FILM CO LTD) 7 May 2009 (2009-05-07) abstract	1-9
A	LAMBLE J H; DAHMOUCH E S: "Photoelastic properties of plasticised polymethyl methacrylate in the glassy state", BRITISH JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 9, no. 2, 1 October 1958 (1958-10-01), pages 388-391, XP002755599, cited in the application page 389	1-9

2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2015/064204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010291376 A1	18-11-2010	CN 101925640 A	22-12-2010
		JP 5463914 B2	09-04-2014
		KR 20100105689 A	29-09-2010
		US 2010291376 A1	18-11-2010
		WO 2009096071 A1	06-08-2009
US 2014288234 A1	25-09-2014	JP WO2013021872 A1	05-03-2015
		TW 201315760 A	16-04-2013
		US 2014288234 A1	25-09-2014
		WO 2013021872 A1	14-02-2013
US 2013072651 A1	21-03-2013	CN 102906130 A	30-01-2013
		EP 2578609 A1	10-04-2013
		JP 5362110 B2	11-12-2013
		JP 2014028956 A	13-02-2014
		KR 20130025896 A	12-03-2013
		TW 201202277 A	16-01-2012
		US 2013072651 A1	21-03-2013
		WO 2011149088 A1	01-12-2011
US 2014327861 A1	06-11-2014	CN 105164578 A	16-12-2015
		EP 2984518 A1	17-02-2016
		KR 20150138376 A	09-12-2015
		TW 201447440 A	16-12-2014
		US 2014327861 A1	06-11-2014
		WO 2014182387 A1	13-11-2014
US 2004201805 A1	14-10-2004	CN 1508607 A	30-06-2004
		KR 20040054551 A	25-06-2004
		US 2004201805 A1	14-10-2004
JP 2009098663 A	07-05-2009	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(72)発明者 プラヴィーン・アガルワル
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５４１ フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブールバード ２３０１ ビー１４７０／ディー１１７
(72)発明者 ジャスティス・アラボソン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５４１ フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブールバード ２３０１ ビー１４７０／ビー１０６
(72)発明者 シー－ウェイ・チャン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ０１７５２ マールボロ フォレスト・ストリート ４５５ ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
(72)発明者 ジョン・ダブリュ・リオンズ
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８６４０ ミッドランド ワシントン・ストリート ビルディング １８９７
(72)発明者 キャサリーン・エム・オコンネル
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ０１７５２ マールボロ フォレスト・ストリート ４５５ ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
(72)発明者 カロライン・ウォルフルーグプタ
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５４１ フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブールバード ２３０１
(72)発明者 ウェイジュン・チョウ
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５４１ フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブールバード ２３０１ ビー１４７０／ビー１０６

Ｆターム(参考) 4F070 AA17 AA32 AC36 AC40 AE02 FA04 FB06 FC03
4J002 BG00W BG05X BG06X EB106 EC037 EE037 EF086 EH027 EH037 FD206 GQ00